PAT-NO:

JP360064326A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 60064326 A

TITLE:

ALL SOLID-STATE ELECTROCHROMIC ELEMENT

PUBN-DATE:

April 12, 1985

#### INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KIHARA, YASUNORI

SAKAMOTO, MASANORI

NAKAJIMA, YUKO

MIYAMURA, MASATAKA

# ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TOSHIBA CORP N/A

**APPL-NO:** JP58172108

APPL-DATE: September 20, 1983

INT-CL (IPC): G02F001/17 , G09F009/00

US-CL-CURRENT: 359/270

# ABSTRACT:

PURPOSE: To enable low working voltage, high-speed responsiveness, bright color display, etc. by forming a solid-state electrolyte layer of dielectric made of a highly hydrated amorphous metal oxide selected from Ta205, Nb205, Hf02, etc.

CONSTITUTION: The first transparent electrode 2 is formed by vapor depositing In203, or the like on a transparent base 1 of glass or the like in vacuum, and an electrochromic layer 3 by vapor depositing WO3 or the like in vacuum on its surface. Then, a solid-state electrolyte layer 4 is formed on this layer 3 by irradiating electron beams on metal oxide, such as Y203, Y00H, Nb205, Hf203, or Ta205, at a electron acceleration voltage of ≥4kv and a current density of

≥1.0A/m2 in an water vapor atmosphere. Further, the second transparent electrode layer 5 is formed on the layer 4 by vapor deposition to obtain a solid- state electrochromic element.

COPYRIGHT: (C) 1985, JPO&Japio

# ⑲ 日本国特許庁(JP)

10 特許出願公開

# 四公開特許公報(A)

昭60-64326

@Int\_Cl.4

識別記号

庁内整理番号

❸公開 昭和60年(1985)4月12日

G 02 F 1/17 G 09 F 9/00

102

7267-2H Q-6731-5C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

砂発明の名称 全固体電気発色素子

②特 願 昭58-172108

②出 類 昭58(1983)9月20日

**砂発明者 木原 泰周** 

川崎市幸区小向東芝町1番地 東京芝浦電気株式会社総合

研究所内

⑩発 明 者 坂 本 正 典

川崎市幸区小向東芝町1番地 東京芝浦電気株式会社総合

研究所内

⑫発 明 者 中 嶋 祐子

川崎市幸区小向東芝町1番地 東京芝浦電気株式会社総合

研究所内

⑩発明者 宮村 雅隆

川崎市幸区小向東芝町1番地 東京芝浦電気株式会社総合

研究所内

⑪出 願 人 株 式 会 社 東 芝

砂代 理 人 弁理士 津 国 肇

川崎市幸区堀川町72番地

明 細 魯

1. 発明の名称

全固体宽気発色案子

- 2. 特許請求の範囲
  - 1 第 1 の透明電極と、 選移金興酸化物から成 る電気発色層と、 誘電体から成る固体電気 層と、 第 2 透明電極とがこの順序で密着して 横層された全固体電気発色案子において面 体電解層の誘電体が五酸化タンタル、五酸化 ニオブ、二酸化ハフニウム、三二酸化ト リウム、二酸化ジルコニウムから選ばれる より 引致金属酸化物の高水和物であることを特数 とする全固体電気発色素子。
  - 2 電気発色層の遷移金属酸化物がWOaから成る特許請求の範囲第1項記載の全固体電気発色素子。
- 3. 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

本発明はエレクトロクロミー現象を利用した 全固体電気発色素子に関し、更に詳しくは、低 い作動電圧、高速応答性、鮮明な色表示および 高いコントラスト(電気発色性)を有する改替 された全固体電気発色素子に関する。

# (発明の技術的背景)

電気発色案子は良好な視認性、 電隙を断つても表示内容が残るメモリー効果などの利点を有する新しい表示案子として注目されている。

この電気発色素子は電気発色層と電解質層と が一対の透明電極に挟持された構造を有する。 このうち、電解質層が液体である場合を固液型 電気発色素子といい、固体である場合を全固体 電気発色素子と称する。

このうち、全固体電気発色素子は固液型電気 発色素子に比べて、液体の漏洩の成れがなく、 製造・取扱・保守が容易であるという長所を有 している。この全固体電気発色素子の概略的構 造の一例を図に示す。

この図から明らかを通り、全固体電気発色素子は、場合によつて設けられる透光性基板 1、 第1の透明電極 2、 WO』等の遅移金風酸化物か ら成る発色層 3、 眩発色層 3 に関イオンを供給する固体電解質層 4、 透明電極 2 の対極となる第 2 の透明電極 5 がこの順に密着されて積層された簡単な構造を有する。

この菓子において、透明電極1および5間に作動電圧以上の電圧(通常2~4 V)が印加されると、電解質層4から隣接する発色層3に陽イオンが供給され、該発色層3は関イオンを受容して発色する。

この発色性能は陽イオン供給体の固体観解質 の性質に依存するところが少なくない。

固体電解質としては、二酸化ジルコニウムおよび五酸化タンタルの吸湿物または水和物(Journal of Electronic Materials, 8,301(1979))、三二酸化クロムの吸湿物または水和物(Japanese Journal of Applied Physics,16,2065(1977))、二フツ化マグネシウムの吸湿物または水和物(Japanese Journal of Applied Physics,21,128(1982))、および二フツ化カルシウムの吸湿物または水和物(

(3)

印加電圧を2 V程度にする必要があり、応答速度は、この電圧を印加した後、電気発色累子の光学機度(OD)の増加(△OD)が 0.3 となるまでの時間が 0.5 秒以内であることが好ましい。しかし、従来の誘電体水和物を用いる電気発色累子のその応答時間は到底、 0.5 秒に達するものでなかつた。

また、この時の、コントラストは、これを式To-TTo×100(%)(式中、Toは一定強度の光の発色時の透過率を、Tは消色時の透過率を表わす。)で表わした場合、30%以上であることが超ましい。しかしながら、従来の誘覚体水和物を用いる電気発色素子のコントラストは低く、実用に供し得るものでなかつた。

このような勝電体水和物から成る従来の固体電解質の欠点は、固体電解質圏内のブロトン濃度が低く、しかも、OH基が互に弧立していているため、通常の印加電圧によつて生ずる層内の電界強度(10<sup>4</sup>~10<sup>5</sup> Vcm<sup>-1</sup>)下では、 プロトンジャンプ効果に基づくプロトンの単位時間

Applied Physics Letters, 28, 228 (1976)) などの変性誘電体が優れていることが知られて いる。

これら誘電体が陥イオン源となるには、水和もしくは吸湿していなければならない。これらの誘電体において発色層の発色にかかわる陽イオンは水溶液を電解質とした固液型発色案子の場合と同じくプロトン(H<sup>+</sup>) だからである。プロトンが供給されて発色層は発色する。

#### 〔背景技術の問題点〕

Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 等の水和物を固体電解質として用いた従来の電気発色素子は、発色が不鮮明であり、応答速度が遅いという欠点があつた。

この欠点は、印加電圧を高くすることによつ て、ある程度改善することが出来る。 しかしな がら、印加電圧を高くすると、電気発色素子の 寿命が著く短くなつてしまうという新たな問題 が起る。

即ち、電気発色素子を実用化するためには、

(4)

内の移動量が少なく、発色に充分な量のブロトンが発色層に迅速に供給されないことに起因する。

しかしながら、今日まで、この種の固体電解質層内のブロトン機度、OH基機度を増大せしめる有効な方法およびこれらの適切な機度範囲が知られていなかつたため、前配問題を解決することが出来なかつた。

# (発明の目的)

本発明は、誘電体水和物の水和度を高める方法および適正な水和度範囲を見い出し、以つて、これら誘電体水和物を固体電解質とする、低い作動電圧、高速応答性、鮮明を色表示および高いコントラストを示す電気発色素子を提供することを目的とする。

### [発明の概要]

本発明者らは、上記目的を達成すべく、鋭意 研究を重ねた結果、固体電解質層を得る方法と して電子ビーム蒸剤法を適用すると、高度に水 和した非晶質飾電体が得られること、および、 この方法によつて得られる特定の水和度の非晶 質誘電体を固体電解質層に用いた電気発色累子 は低い作動電圧、高速応答性、鮮明な色表示お よび高いコントラストを有することを見い出し、 本発明を完成した。

即ち、本発明の全固体電気発色素子は第1の 透明電極と、遷移金属酸化物から成る電気発色 層と、誘電体から成る固体電解質層と、第2の 透明電極とがこの順序で密瘤して積層されてお り、固体電解層の誘電体が五酸化タンタル、五 酸化ニオブ、二酸化ハフニウムから選ばれる非 晶質金属酸化物の高水和物であることを特徴とす る。

本発明において、第1および第2の透明電極は、ブロトン移動に必要な電界を生じさせる手段であると共に、表示板の役割をなす必須構成要案である。

用いる透明電極の材質としては、透光性導電体であるならばいかなるものであつてもよく、

(7)

畳的)酸化物である。酸化物が結晶質であり、 化学畳論的化合物である場合には、高い水和度 のものが得られない。

誘電体の水和度は電気発色素子の作動電圧、 応答速度、色表示の鮮明性、コントラスト特性 に大きな影響を与える因子である。

誘電体の好ましい水和度は、誘電体の種類に よつて異なる。水和度を×と表わした場合、それぞれの誘電体の適正な水和度は次表のように なる。

第 1 表

誘電体の種類	xの適正範囲	
五酸化タンタル	TagOs·xHgO	1. 2 ≤ x ≤ 4. 0
五酸化ニオブ	$Nb_2O_5 \cdot xH_2O$	1. 2 ≤ x ≤ 3. 8
三二酸化イツトリウム	$Y_2O_3 \cdot xH_2O$	0.9≤x≤2.5
二酸化ハフニウム	$H f O_z \cdot x H_z O$	$0.8 \le x \le 1.4$
二酸化ジルコニウム	ZrO2 · xH2O	$0.7 \le x \le 1.5$

(\*) 酸化物の化学式は便宜上、化学量論的な式で 示した。) 例えば、 IngOa, SnOg またはこれらの混合物またはこれらに CdO 等を添加したものが挙げられる。

電気発色層は、ブロトンを受容することによって発色する層であり、この層は遅移金属酸化物からなる。

用いる避移金属酸化物としては、例えば、公知の V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, MoO<sub>4</sub>, TiO, TiO<sub>2</sub>, CrO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, MnO<sub>3</sub>, MnO<sub>3</sub>, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, CoO, CoO<sub>3</sub>, OsO, Ir<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TaO, Ta<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等もしくはこれらの混合物を挙げることができ、特に高いコントラストで紺色に発色する WO<sub>3</sub> が好ましい。

本発明の固体電解質層は、五酸化タンタル、五酸化ニオブ、五酸化ハフニウム、三二酸化イットリウム、二酸化ジルコニウムから選ばれる、高い水和度の誘電体から成り、誘電体に水和された水分子が電気発色層のブロトン供給源となる。

これら酸化物は、非晶質の酸素欠損(非化学

(8)

水和度×を前配範囲とするのは、水和度×が前配下限より小さいときは、低い作動電圧、高速応答性、鮮明な色表示、高いコントラストが得られず、一方、×が前配上限を超えると、勝電体組成に欠陥が増大するからである。

尚、誘電体に水和した水は構造水であり、その性質及び水和度×は、誘電体水和物の二次イオンマススペクトル(SIMS)もしくは赤外線スペクトル(IRS)を解析することによつて調べることができる。

本発明の全固体電気発色案子は、前記第1-の透明電極、電気発色層、固体電解質層、第2の透明電極がこの順に密着して積層された構造から成る。この電気発色素子にあつては、電気発色層と固体電解質層の接合性は極めて良好である。

本発明の全固体電気発色案子は、例えば、次のようにして製造される。

先ず、ガラス等の透光性基板上に、 In<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 等を蒸着せしめて、第 1 の透明電極を形成した後、

この透明電極表面にWO』等を真空蒸笳して電気 発色層を得る。

次に、この電気発色層上に、電子ビーム加熱蒸浴法によつて、固体電解質層を形成させる。この蒸着は、水蒸気雰囲気中、電子加速電圧4kV以上、電流密度1.0 A/m²以上で、例えば三二酸化イツトリウム、オキシ水酸化イツトリウム、水酸化ジルコニウム、水酸化イントリウム、水酸化ジルコニウム、水酸化ニオブ、オキシ水酸化ニオブ、水酸化ニオン水酸化タンタル、水酸化タンタル、水酸化タンタル、水酸化分水和したY、Zr、Nb、Hf もしくはTaの酸化物に電子ビームを照射して、これを蒸発させることによつて行う。

このようにして得られる固体電解質層は酸素 欠損量の大きい非化学量論性の非晶質金属酸化 物水和物である。この酸化物は酸素欠損量が大

άD

以下、本発明の全固体電解質発色累子を実施例および比較例に沿つて詳説する。

実施例もしくは比較例において、電気発色案子の応答速度およびコントラストとの良否は次の判定基準によつて評価した。

応答速度は、陽陰透明電極間に 2 Vの電圧を 印加した際に、発色した光学濃度 (OD)の増加 ( $\triangle$ OD)が 0.3 となる時間が 0.5 秒以下である ものを良とした。また、コントラストは、この 時、 $T_0$ - $T/T_0$ ×100 (%) [式中、Tは He-Ne レーザ光 (633nm)の着色時の透過率を、 $T_0$ は 非潜色時の透過率を表わす。 ]が 3 0 %以上と なるものを良とした。

奥施例1~4および比較例1~3

先ず、ガラス基板7枚を用意し、その各々の 片面に In<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を薄膜状に蒸着して、透明電極を 形成し、しかる後に、これら電極のそれぞれの 上に、WO<sub>3</sub>を真空蒸着して、厚さ 0.3 μm の電気 発色層を被着せしめた。

次に、これら電気発色層の上に、第1表に示

きいほど水和量が大きい。

尚、抵抗加熱蒸療法もしくはスパッタ法によっては、本発明に係る高度に水和した誘電体を 得ることが出来ないことは注目すべきである。

次に、必要に応じて、得られた固体電解質層を  $10^{-1}$  ~ 5 Torr の水蒸気努囲気中で約 10 分程度 アニーリング処理 するのが好ましい。

最後に、この固体電解質表面に、第2の透明 電極を蒸着によつて形成せしめることによつて 本発明の全固体電気発色素子が得られる。 (発明の概要)

以上の説明から明らかな通り、本発明の全固体電気発色案子は、その固体電解質層の誘電体水和物が適正な水和度を有するため、低電圧下であつても単位時間当りのブロトン移動量が大きく、その結果、低い作動電圧、高速応答性、鮮明な色表示および高いコントラストを有するという効果を奏し、その産業上の価値は極めて大である。

〔発明の実施例〕

. (12)

すそれぞれ異なる水蒸気分圧(10<sup>-6</sup>~10<sup>-3</sup> Torr)の蒸気雰囲気(共存ガスはアルゴン)中で加速電圧 5 ~ 8 kV,電流密度 10~40 A/cm² の条件下、三二酸化イツトリウムペレットに電子ビームを照射して蒸発させて、厚さ 0.3 μm のそれぞれ水和度の異なる 7 種類の水和三二酸化イツトリウムの誘電体層を形成した。

次に、0.5~3 Torr の水蒸気雰囲気中で、25℃、10分間アニーリングしたのち、 得られた各々の誘電体層上に In<sub>2</sub>O<sub>8</sub>を蒸着して透明対向電極を形成せしめ、7 種類の全固体電気発色素子を得た。

これら電気発色素子について、応答性、コントラストを測定した。

その結果を次表に示す。

簱

		水和度 (xの値)	応答時間(秒)	コントラスト(%)
奥施例	1	2. 5	0.15	4 4
,	2	2. 1	0. 1 5	4 6
,,	3	1. 6	0. 2 0	4 0
,	4	. 1. 2	0. 2 5	36.
,	5	0. 9	0.30	3 0
比較例	1	0. 8	0.50	2 3
	2	0. 4	1. 1 5	7

以上の結果から明らかのように水和三二酸化 イットリウムからなる誘電体層の水和度の目安 xの値が 0.9 以上の場合にコントラストが良好 で、かつ高速応答性に優れた電気発色素子が得 られることが解つた。

なお×が25以上になる水和三二酸化イット リウムを一様な欠陥のない非晶質の膜として形 成させることが困難であつた。

契施例6~9および比較例3~4

6枚のガラス基板上に、実施例1と同様の方

05)

笡 歩

		水和度(xの値)	応答時間(秒)	コントラスト(%)
実 施 例	6	1. 5	0. 2	4 4
#	7	1. 2	0. 2	4 0
#	8	1. 0	0. 3	3 6
#	9	0. 7	0. 5	3 0
比較例	3	0. 6	0. 7	2 2
,	4	0. 4	· 1.4	9

以上の結果から明らかのように水和二酸化ジ ルコニウムからたる誘電体層の水和度の目安ま の値が0.7以上の場合にコントラストが良好で、 かつ高速応答性に優れた電気発色素子が得られ ることが解つた。

なおxが1.5以上になる水和二酸化ジルコニ ウムを一様な欠陥のない非晶質の膜として形成 させることが困難であつた。

7枚のガラス基板上に、実施例1と同様の方 法によつて、透明電極、WO。電気発色層をとの

法によつて、透明電板、WO。電気発色層をこの 順に形成せしめた後、これら電気発色層の上に、 第3 表に示すそれぞれ異なる水蒸気分圧(10-4 ~ 10<sup>-2</sup> Torr ) の 蒸 気 雰 囲 気 ( 共 存 ガ ス は ア ルゴ ン)中で加速電圧 6~8kV,電流密度 1.0~4.0 A/cm<sup>2</sup> の条件下、二酸化ジルコニウムペレット に電子ピームを照射して蒸発させて、厚さ0.3 μmのそれぞれ水和度の異なる 6 種類の水和二 酸化ジルコニウムの誘電体層(固体電解質層) を形成した。

次に、実施例1と同様の方法によつて、水蒸 気雰囲気中でアニーリング処理した後、誘電体 層上に透明対向電極を形成せしめて、6種類の 全固体電気発色素子を得た。

これら電気発色素子について、応答性、コン トラストを測定した結果を次表に示す。

á6

順に形成せしめた後、これら電気発色層の上に、 第4表に示すそれぞれ異なる水蒸気分圧(10-6 ~ 10<sup>-8</sup> Torr ) の 蒸 気 雰 囲 気 ( 共 存 ガ ス は ア ル ゴ ン)中で加速電圧 6~8kV,電流密度 1.0~4.0 A/cm<sup>2</sup> の条件下、 五酸化ニオブペレットに電子 ビームを照射して蒸発させて、厚さ 0.3 μmのそ れぞれ水和度の異なる7種類の水和五酸化ニオ プの誘電体層(固体電解質層)を形成した。

次に、実施例1と同様の方法によつて、水茲 気雰囲気中でのアニーリング処理した後、誘電 体層上に透明対向電極を形成せしめて、 7 種類 の全固体電気発色素子を得た。

これら電気発色素子について、応答性、コン トラストを測定した結果を次数に示す。

第 4 表

		水和度(xの値)	応答時間(秒)	コントラスト(%
<b>奥施例</b>	10	3. 8	0. 1 5	4 0
	11	3. 3	0. 1 5	4 5
	12	2.8	0.20	4 1
	13	2. 1	0. 2 5	3 4
,	14	1. 2	0.30	3 1
比較例	5	1. 1	0.40	2 2
	6	0. 6	1. 4 0	6

以上の結果から明らかのように水和五酸化ニオブからなる時電体層の水和度の目安ェの値が 1.2以上の場合にコントラストが良好で、かつ 高速応答性に優れた電気発色素子が得られるこ とが解つた。

なおxが3.8以上になる水和五酸化ニオブを一様な欠陥のない非晶質の膜として形成させることが困難であつた。

実施例15~18 および比較例7~8

6枚のガラス基板上に、実施例1と同様の方

49

第 5 表

•		水和度(x0值)	応答時間(秒)	コントラスト(%)
<b>爽施例</b>	15	1. 4	0. 2 0	4 2
#	16	1. 2	0. 2 5	4 0
,	17	1. 0	0.30	3 4
*	18	0. 8	0.50	3 0
比較例	7	0. 7	0.75	2 3
<b>*</b> ·	8	0. 4	1.65	1 0

以上の結果から明らかのように水和二酸化ハフニウムからなる誘電体層の水和度の目安 x の値が 0.8以上の場合にコントラストが良好で、かつ高速応答性に優れた電気発色素子が得られることが解つた。

なおxが1.4以上になる水和二酸化ハフニウムを一様な欠陥のない非晶質の膜として形成させることが困難であつた。

奥施例19~23および比較例9~110

7枚のガラス基板上に、実施例1と同様の方法によつて、透明電極,WO<sub>4</sub>電気発色層をこの

法によつて、透明電極,WO.電気発色層をこの順に形成せしめた後、これら電気発色層の上に、第 5 表に示すそれぞれ異なる水蒸気分圧(10<sup>-6</sup>~10<sup>-8</sup> Torr)の蒸気雰囲気(共存ガスはアルゴン)中で加速電圧 5 ~8 kV,電流密度 10~4.0 A/cm² の条件下、二酸化ハフニウムペレットに電子ビームを照射して蒸発させて、厚さ 0.3μm のそれぞれ水和度の異なる 6 種類の水和二酸化ハフニウムの誘電体層(固体 間解質層)を形成した。

次に、実施例1と同様の方法によつて、水蒸 気雰囲気中でアニーリング処理した後、誘電体 層上に透明対向電極を形成せしめて6種の全固 体電気発色素子を得た。

とれら電気発色素子について、応答性、コントラストを測定した結果を次表に示す。

20

順に形成せしめた後、これら電気発色層の上に、第6表に示すそれぞれ異なる水蒸気分圧(10<sup>-6</sup>~10<sup>-8</sup> Torr)の蒸気雰囲気(共存ガスはアルゴン)中で加速電圧 6~8 kV,電流密度 1.0~4.0 A/cm<sup>2</sup> の条件下、五酸化タンタルペレントに電子ビームを照射して蒸発させて、厚さ 0.3 μmのそれぞれ水和度の異なる 7 種類の水和五酸化タンタルの誘電体層(固体電解質層)を形成した。

次に、実施例1と同様の方法によつて、水蒸気雰囲気中でのアニーリング処理した後、誘電体層上に透明対向電極を形成せしめて、6種類の全固体電気発色素子を得た。

これら電気発色素子について、応答性、コントラストを測定した結果を次表に示す。

第 6 表

		水和度( xの値)	応答時間(秒)	コントラスト(%)
笋 施	例 19	4. 0	0.15	4 2
	20	3.4	0. 1 5	4 6
,	21	2.8	0. 2 0	4 2
"	22	2. 1	0. 2 5	3 5
"	23	1. 2	0.30	3 0
比 較	例:9	1. 1	0.45	2 3
•	10	0. 6	1.30	6

以上の結果から明らかのように水和五酸化タンタルからなる誘電体層の水和度の目安 x の値が 1.2以上の場合にコントラストが良好で、かつ高速応答性に優れた電気発色素子が得られることが解つた。

なお×が4.0以上になる水和五酸化タンタルを一様な欠陥のない非晶質の膜として形成させることが困難であつた。

## 4. 図面の簡単な説明

図は全固体電気発色素子の構造の一例を示す

23

概略図である。

1 … 透光性基板、

2…第1の透明電極、

3 … 電気発色層、

4 …固体電解質層、

5 …第2の透明電極。

124

5	}
4	
3	1
2	<del> </del> -
1	